

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 #2

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 00 / 5651

| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 09 AUG 2000 | |
| WIPO | PCT |

Bescheinigung

Die Elenac GmbH in Kehl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Polyethylen Formmasse und daraus hergestelltes Rohr
mit verbesserten mechanischen Eigenschaften"

am 30. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 08 L 23/06 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 29.812.2

Nietiert

Elenac GmbH

Titel: Polyethylen Formmasse und daraus hergestelltes Rohr mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung und ein hochfestes Rohr aus dieser Formmasse.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Rohren, beispielsweise für Gas- und Wassertransportsysteme, verwendet, weil für solche Rohre ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird. Zahlreiche Publikationen beschreiben Werkstoffe mit den verschiedensten Eigenschaften und Verfahren zu deren Herstellung.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von Rohren eignen soll. Rohre, die aus den Formmassen nach dieser Literaturstelle hergestellt sind, lassen jedoch noch in bezug auf ihre Innendruckdauerbelastbarkeit, ihre Spannungsrißbeständigkeit, ihre Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit und ihren Widerstand gegen schnelles Rißwachstum zu wünschen übrig.

Um Rohre mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften und damit einer optimalen Eigenschaftskombination zu erreichen, ist es notwendig, einen Rohstoff einzusetzen, der eine noch breitere Molmassenverteilung aufweist. Ein solcher Rohstoff ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist

und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Aus der EP-A-0 739 937 ist bereits ein Rohr bekannt, das mechanische Eigenschaften besitzt, die den allerhöchsten Anforderungen der Verbraucherverbände genügen und die zur Klassifizierung dieses Rohres in die Güteklasse "PE 100" gemäß ISO/DIS 9080 geführt haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber dem bekannten Rohrwerkstoff der Festigkeitsklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 eine noch bessere Festigkeit der damit hergestellten Rohre realisieren läßt.

~~Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse gemäß Anspruch~~

1. Die Erfindung betrifft ferner auch ein Rohr aus dieser Formmasse mit ganz herausragenden mechanischen Eigenschaften und seine Verwendung für den Bau von Gas- und Wasserleitungen.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von $\geq 0,948$ als Naturware, d.h. ohne Farbstoffzusätze, und von $\geq 0,959$ g/cm³ als schwarz eingefärbte Ware mit einem Russgehalt von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der schwarz eingefärbten Ware, und sie besitzt eine breite bimodale Molmassenverteilung bei der das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich

von 0,5 bis 2,0 liegt, vorzugsweise von 0,8 bis 1,8. Das Polyethylen kann geringe Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Monomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen enthalten. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 4-Methylpenten-1.

Die Bimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der beiden Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den beiden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Dabei beträgt die VZ_1 des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens 40 bis 90 cm^3/g , während VZ_{gesamt} des Endprodukts im Bereich von 300 bis 450 cm^3/g liegt. VZ_2 des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens läßt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{\text{gesamt}} - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

wobei w_1 für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in beiden Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung. Der für VZ_2 errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g .

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt Langzeiteigenschaften, die noch über die Anforderung der Güteklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 von 10,0 MPa nach 50 a als LCL (Lower critical confidence Limit), ermittelt nach der Extrapolationsmethode, hinausgehen. Überraschenderweise erreicht die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse bei der notwendigen höheren Steifigkeit und bei höherer Streckspannung einen ausserordentlich hohen

Widerstand gegen langsames Risswachstum. Diese hohe Spannungsrissbeständigkeit zeigt sich darin, dass Sprödbrüche bei der Zeitstandsinnendruckprüfung LTHS (Long Term Hydrostatic Strength) an Rohren aus der erfindungsgemäßen Formmasse innerhalb eines Zeitintervalls von 33.000 h bei einer Temperatur von 80 °C nicht beobachtet werden konnten.

Bei der LTHS Prüfung wird die Standzeit der Rohre ohne Sprödbruch auf 50 Jahre durch Extrapolation bestimmt. Auf Grund der außerordentlich hohen Spannungsrissbeständigkeit, die durch die Erfindungsgemäße Formmasse erreicht wird, verläuft die duktile Linie im Zeitstandsdiagramm, mit Hilfe derer auf 50 Jahre Standzeit extrapoliert wird, sehr flach. So dass sich nach dieser Prüfmethode für Rohre aus der erfindungsgemäßen Formmasse bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Standzeit von 50 Jahren ein Innendruck von 12,5 MPa ergibt, was demnach zu einer neuen Güteklasse, der PE 125, führt.

Die Extrapolationskurve bei 23 °C lässt sich mathematisch durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\sigma = K \cdot t_{\text{failure}}^{-\eta}$$

Für die Standardwerte $K = 15,6$ und $\eta = -0,017$ ergeben sich durch Extrapolation für Rohre aus der erfindungsgemäßen Formmasse folgende Werte:

| | | | |
|----------------------|------|----------|----------|
| t_{failure} | 10 h | 10 000 h | 50 Jahre |
| σ | 15,0 | 13,3 | 12,5 |

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase bei Temperaturen im

Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird zweistufig geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel. Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Rohr wird hergestellt, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine ringförmige Düse ausgepreßt und abgekühlt wird. Rohre der erfindungsgemäßen Art eignen sich generell für alle Druckklassen gemäß DIN 8074.

Für die Verarbeitung zu Rohren können sowohl konventionelle Einschnckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenutetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D ($D = \varnothing$). Die Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der die durch Scherung

entstandenen Relaxationsspannungen abgebaut werden sollen.

Die vom Extruder kommende Schmelze wird über konisch angeordnete Bohrungen zunächst auf einen Ringquerschnitt verteilt und dann über einen Wendelverteiler oder einen Siebkorb der Dorn/Mundstückskombination zugeführt. Zusätzlich können bei Bedarf noch Stauringe oder andere Konstruktionselemente zur Vergleichmäßigung des Schmelzestromes vor dem Düsenaustritt eingebaut sein.

Die Kalibrierung und Kühlung erfolgt bis hin zu großen Rohrdurchmessern zweckmäßigerweise durch Vakuumkalibrierung. Die eigentliche Formgebung erfolgt mit geschlitzten Kalibrierhülsen, die zur besseren Wärmeabführung aus Buntmetall gefertigt sind. Dabei sorgt ein im Einlauf zugeführter Wasserfilm für ein rasches Abkühlen der Oberfläche des Rohres unter den Kristallitschmelzpunkt und dient zusätzlich als Schmierfilm zum Verringern der Reibungskräfte. Die Gesamtlänge L der Kühlstrecke wird unter der Annahme bemessen, daß eine Schmelze mit einer Temperatur von 220°C mit Hilfe von Wasser mit einer Temperatur von 15 bis 20°C soweit abgekühlt werden soll, daß die Temperatur der Rohrrinnenoberfläche maximal 85°C beträgt.

Die Spannungsrißbeständigkeit ist ein Merkmal, das bereits aus der EP-A 436 520 bekannt ist. Der Prozess des langsamen Rißwachstums kann durch molekulare Strukturparameter wie Molmassen- und Comonomerverteilung wesentlich beeinflusst werden. Die Anzahl der sogenannten Verbundmoleküle ist zunächst durch die Kettenlänge des Polymers bestimmt. Die Morphologie von teilkristallinen Polymeren wird zusätzlich durch Comonomereinbau eingestellt, weil die Dicke von Kristallit-Lamellen durch das Einbringen von Kurzkettenverzweigungen beeinflusst werden kann. Das bedeutet,

daß die Anzahl von Verbundmolekülen, sogenannten "Tie-Molekülen", in Copolymeren höher ist als in Homopolymeren mit vergleichbarer Kettenlänge.

➤ Die Spannungsrißbeständigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird nach einer internen Meßmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, daß zwischen der Bestimmung des langsamen Rißwachstums im Zeitstandsversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rißinitiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrißförderndem Medium bei einer Temperatur von 80°C und einer Zugspannung von 5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

➤ Die Bruchzähigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird ebenfalls nach einer internen Meßmethode an Probestäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt wurden, bestimmt. In der bereits erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-Meßprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schlaggeometrie (Widerlagerabstand). Alle Probekörper werden über eine Zeitdauer von 2 bis 3 h auf die Meßtemperatur von 0°C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks

gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160° , die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit auf 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittfläche an der Kerbe a_{FM} in mJ/mm^2 berechnet. Dabei können nur Werte bei vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).

➤ Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45° , einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenutet wird.

➤ Der Biegekekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminutenwert gemessen.

➤ Der S4-Test (Small Scale Steady State - Test) dient dazu, den Widerstand des Rohres gegen schnelle Rißfortpflanzung zu bestimmen und wird an Rohren der Abmessung PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das genaue Verfahren ist in ISO/DIS 13477 beschrieben. Durch diese Methode wird der kritische Druck p_c in bar ermittelt, oberhalb dessen das unter diesem Druck p_c stehende Rohr längs über die gesamte Länge aufreißt.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher darstellen.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Eine Polyethylen Formmasse wurde mit einem Ziegler Katalysator und nach der Vorschrift der WO 91/18934 unter Einhaltung der

nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen hergestellt

Tabelle 1

| | Reaktor I Inhalt: 120 l | Reaktor II Inhalt: 120 l |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Temperatur | 83 °C | 83 °C |
| Katalysatorzufuhr | 0,8 mmol/h | ----- |
| Cokatalysatorzufuhr | 15 mmol/h | 30 mmol/h |
| Dispergiermittel (Dieselöl) | 25 l/h | 50 l/h |
| Ethylen | 9,5 kg/h | 10 kg/h |
| 1-Hexen | 0 ml/h | 913 ml/h |
| Wasserstoff im Gasraum | 80 Vol.-% | 0,7 Vol.-% |
| Gesamtdruck | 8,9 bar | 2,0 bar |

Die so hergestellte Polyethylen Formmasse hatte einen Schmelzflußindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von 0,18 g/10 min und eine Dichte d von $0,950 \text{ g/cm}^3$. Das Polyethylen wurde zur noch besseren Charakterisierung einer präparativen TREF-Analyse (Temperature Rising Elution Fractionation) unterzogen. Diese Analyse-methode ist ein sehr nützliches Werkzeug zur Bestimmung der Comonomerverteilung im teilkristallinen Polyethylen und wurde publiziert von L. Wild und T. Ryle unter dem Titel: „Crystallization distribution in Polymers: A new analytical technique“ in Poly. Prep. Am Chem. Soc., - Polym. Chem Div., 18, 182 (1977). Nach dieser Analyse-methode wird das zu

untersuchende Polymer in p-Xylol aufgelöst, auf einem anorganischen Trägermaterial abgeschieden und von dort nach und nach bei immer weiter ansteigenden Temperaturen mit p-Xylol fraktioniert, wobei sich bei niederen Temperaturen die weniger kristallinen Anteile und bei höheren Temperaturen die stärker kristallinen Anteile lösen. Auf diese Weise ist es möglich, ein teilkristallines Polymer in unterschiedliche Mengenteile, abhängig von der Dicke der Kristallit-Lamellen aufzutrennen. Die verschiedenen Fraktionen können dann ihrerseits wieder nach der GPC-Methode (Gel Permeations Chromatographie) auf ihre Molmassenverteilung hin untersucht werden.

Das als **Figur 1** beigelegte Diagramm zeigt das Ergebnis einer kombinierten TREF-GPC-Analyse mit der erfindungsgemäßen Polyethylen Formmasse.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in p-Xylol (Siedepunkt: 138 °C) wie oben angegeben zunächst aufgelöst und dann auf einem Chromosorb P Trägermaterial durch Abkühlen abgeschieden. Danach wurden durch Eluierung Fraktionen bei Temperaturen von 60, 70, 78, 83, 86, 89, 93, 100 und 110 °C gebildet. Dann wurde mit der Fraktion bei 78 °C \pm 3 K und dem darin gelösten Polymeranteil eine GPC-Analyse durchgeführt. Peak 1 zeigt die bei 78 °C lösliche, niedermolekulare, hochkristalline PE-Fraktion mit geringer Dicke der Kristallit-Lamellen, während Peak 2 durch einen Anteil mit größerer Molmasse, gleichzeitig aber hohem Anteil an Comonomereinbau und damit auch wieder geringerer Kristallinität, hervorgerufen wird. Dieser unter Peak 2 fallende Produktanteil ist für die hohe Anzahl an sogenannten „tie-Molekülen“ zwischen den Kristallit-Lamellen und damit für die außerordentlich hohe Spannungsrissbeständigkeit verantwortlich.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Länge entsprechend dem 24,4-fachen des Durchmessers (117,12 cm) bei einer Temperatur von 227 °C plastifiziert und anschließend durch eine ringförmige Düse mit einem Außendurchmesser von 32,1 mm und einem Dorn mit einem Durchmesser von 26,5 mm zu einem Rohr mit einem Durchmesser von 32,1 mm und einer Wanddicke von 3,08 mm unter Zuhilfenahme einer Vakuumkalibrierung extrudiert. Die Abkühlung erfolgte in einem Kühlbad mit einer Länge von 3 m, das auf einer Temperatur von 15°C gehalten wurde. Die an dem fertigen Rohr gemessenen Eigenschaften sind in der nachfolgenden **Tabelle 2** angegeben.

Vergleichsbeispiel:

Es wurde ein Rohr aus Polyethylen hergestellt im Einklang mit den Angaben aus Beispiel 1 der EP-A-739 937. Die an dem Rohr gemessenen Eigenschaften sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- BKM = Biegekreuchmodul, gemessen nach ISO 54852-24 in N/mm² als Einminutenwert,
- BZ = Bruchzähigkeit gemessen nach der vorher beschriebenen internen Meßmethode bei 0°C in mJ/mm²,
- KSZ_{iso} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179/DIN 53453 in mJ/mm² bei -20°C und bei +23°C,

- SRB = Spannungsrißbeständigkeit gemessen nach der internen Meßmethode nach M. Fleißner in h,
- VBK = Verarbeitbarkeit, gemessen als Extruderdurchsatz bei einem Extruder mit einem Durchmesser D von 48 mm und einer Länge L von $24,4 \cdot D$ bei einer konstanten Schneckengeschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro min in kg/h,
- p_c = Widerstand gegen schnelles Rißwachstum, gemessen nach dem S4-Test in bar an Rohren der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm.

Tabelle 2

| | Beispiel 1 | Vergleich |
|----------------------------------|------------|-----------|
| BKM | 1400 | 1304 |
| BZ | 10,0 | 8,8 |
| KSZ _{iso} (+23/-20°C) | 40/26 | 39,2/24,1 |
| SRB | >> 1500 | >>1500 |
| VBK | 28 | 28,2 |
| p_c | > 25 | > 25 |
| LTHS extrapol. 23 °C LCL 50 a | 12,5 | 11,1 |

Die Meßwerte zeigen deutlich, daß das erfindungsgemäße Rohr durchweg bessere Festigkeitseigenschaften besaß und auch bei der Herstellung besser verarbeitet werden konnte.

Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und einen $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ g/10 min}$, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem Ethylen Homopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl VN_A im Bereich von 40 bis $90 \text{ cm}^3/\text{g}$, einen $\text{MFI}_{190/2,16 A}$ im Bereich von 40 bis 2000 g/10 min und eine Dichte d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine Viskositätszahl VN_B im Bereich von 500 bis $2000 \text{ cm}^3/\text{g}$, einen $\text{MFI}_{190/5 B}$ im Bereich von 0,02 bis $0,2 \text{ g/10 min}$ und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis $0,944 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und dass die bei einer präparativen TREF-Analyse bei einer Temperatur von $78^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ mit p-Xylol gewonnene Fraktion eine mittlere Molmasse von $\geq 200\,000 \text{ g/Mol}$ besitzt.
2. Rohr aus einer Polyethylenformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Spannungsrißbeständigkeit von $\geq 1500 \text{ h}$ und eine Bruchzähigkeit BZ von $\geq 9 \text{ mJ/mm}^2$ besitzt.
3. Rohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-24 von $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt.
4. Rohr nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Ethylenpolymeren gefertigt ist, das Comonomere mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im höhermolekularen Anteil B enthält.

5. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare Anteil des Ethylenpolymers einen Schmelzflußindex $MFI_{2,16/190^{\circ}C}$ im Bereich von 200 bis 800 g/10 min, vorzugsweise von 250 bis 450 g/10 min, besitzt.
6. Rohr nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymer einen Schmelzflußindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von $\leq 0,35$ g/10 min besitzt.
7. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kerbschlagzähigkeit KSZ_{ISO} , gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei $-20^{\circ}C$ von wenigstens 25 mJ/mm² und bei $+23^{\circ}C$ von wenigstens 40 mJ/mm² besitzt.
8. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Widerstand gegen schnelles Reißwachstum, gemessen nach ISO/DIS 13477 an einem Rohr der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm (S4-Test), von ≥ 20 bar besitzt.
9. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Transport von Gasen, insbesondere zum Transport von Erdgas.
10. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Transport von Wasser.

Zusammenfassung

Titel: Polyethylen Formmasse und daraus hergestelltes Rohr mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

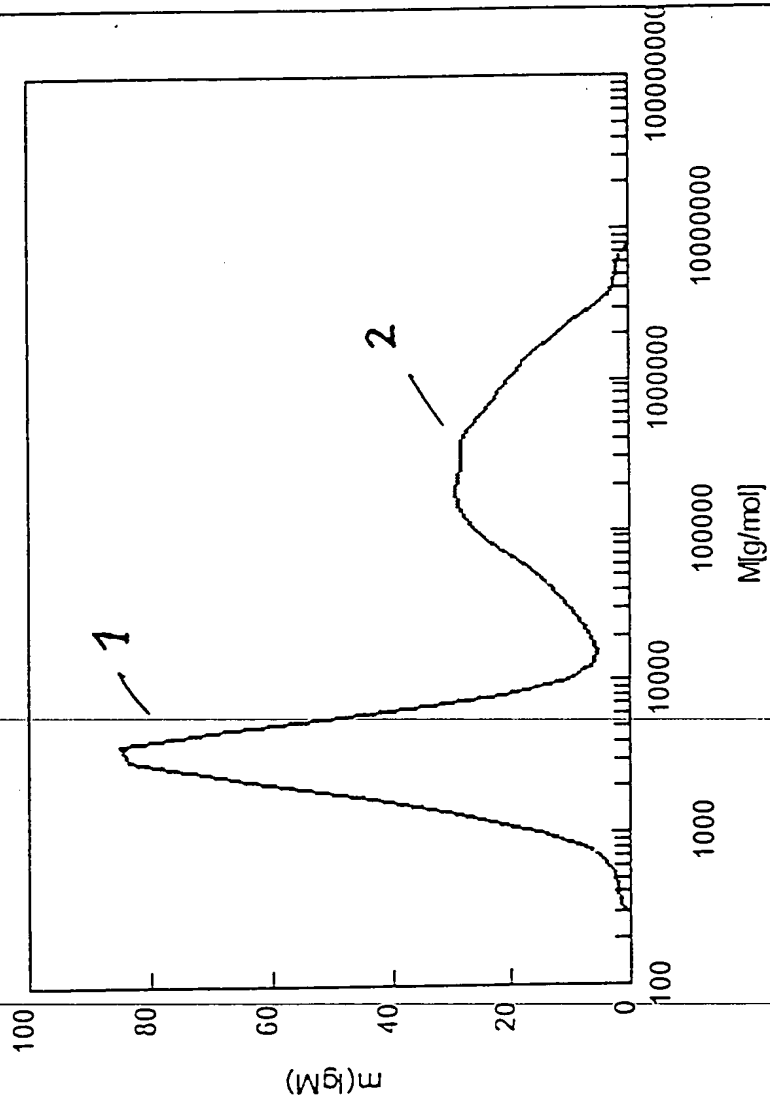
Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und einen $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ g/10 min}$. Sie enthält eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem Ethylen Homopolymer A, das eine Viskositätszahl VN_A im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen $\text{MFI}_{190/2,16 A}$ im Bereich von 40 bis 2000 g/10 min und eine Dichte d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine Viskositätszahl VN_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen $\text{MFI}_{190/5 B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2 g/10 min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944 g/cm^3 besitzt. Die bei einer Temperatur von $78^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ bei einer präparativen TREF-Analyse mit p-Xylol gewonnene Fraktion der erfindungsgemäßen Formmasse besitzt eine mittlere Molmasse von $\geq 200\,000 \text{ g/Mol}$.

Die Erfindung betrifft auch ein hochfestes Rohr aus der erfindungsgemäßen Formmasse, das eine Spannungsrissbeständigkeit von $\geq 1500 \text{ h}$, eine Bruchzähigkeit von $\geq 9 \text{ MJ/mm}^2$ und einen Biegekreepmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt. Es eignet sich besonders zum Transport von Gasen und Wasser.

* * * * *

GPC, TREF - Analyse

78°C Fraktion



THIS PAGE BLANK (USPTO)